

D3a

= English translation of:

D3: JP-A-57-168921

Specification

1. [TITLE OF THE INVENTION]

PRODUCTION METHOD FOR HIGHLY WATER-ABSORBING POLYMER MATERIAL  
WITH IMPROVED WATER-ABSORBING RATE

2. CLAIMS

[Claim 1] A method for producing a highly water-absorbing polymer material with improved water-absorbing rate, characterized by coating the highly water-absorbing polymer material with a water-soluble polymer and/or a water-soluble surfactant.

[Claim 2] The method for producing the highly water-absorbing polymer material according to claim 1, wherein the water-soluble polymer is polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyacrylamide, methylcellulose, ethylcellulose, carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, dextrin or sodium alginate.

[Claim 3] The method for producing the highly water-absorbing polymer material according to claim 1, wherein the water-soluble surfactant is a nonionic-type surfactant.

[Claim 4] The method for producing the highly water-absorbing polymer material according to claim 1, wherein the highly water-absorbing polymer material comprises a monomer unit of acrylic acid and/or an alkali metal salt thereof, at least in the main chain.

[Claim 5] The method for producing the highly water-absorbing polymer material according to claim 1, wherein the highly water-absorbing polymer material is a polymer material obtained by subjecting acrylic acid and/or an alkali metal salt thereof to reversed phase suspension polymerization of a water in oil type, where a dispersion stabilizer is added in oil, in the presence or absence of a cross-linking agent.

## 2. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

The present invention relates to a production method for a polymer material excellent in water-absorbing property, having capability of absorbing a large quantity of water (hereafter referred to as hydrogel), and it is an object of the present invention to provide hydrogel which is capable of absorbing as large quantity of water as possible in a short period of time in contacting with water.

In recent years, with progress of utilization of a hydrophilic polymer material to medical industry, foods industry or agricultural fields, in particular, water-insoluble, and hydrophilic or water-absorbing hydrogel has been used in a separation and purification material such as various membranes or a liquid chromatography carrier, an enzyme immobilization carrier, culture medium for microorganisms or plants, a medical use material such as a contact lens or a suture cover, or various applications utilizing water-absorbing property or water retention characteristics.

Among these applications, as a hydrogel used in application fields utilizing, in particular, water-absorbing property or water retention characteristics, it is desired to have capability of absorbing as large quantity of water as possible

in a short period of time in contacting with water. In particular, for hydrogel used in hygienic goods such as sanitary napkins or diapers, one having high water-absorbing rate in contacting with water has been required.

As a typical method for producing hydrogel, there has been known a method for cross-linking a water-soluble polymer substance using a cross-linking agent, or a method for modifying to water-insoluble property by substitution of a part of hydrophilic groups with hydrophobic groups, and other methods, and there have been proposed hitherto several materials using natural or synthetic polymer substances such as a cross-linked substance of polyethylene oxide, polyacrylic acid, polyvinyl pyrrolidone, sulfonated polystyrene, poly(sodium acrylate) etc.; a cellulose derivative; a saponified substance of polyacrylonitrile; a saponified substance of a graft copolymer of starch-acrylonitrile; or a saponified substance of a copolymer of a vinyl ester and an ethylenic unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof.

Water-absorbing rate of these hydrogel receives influence of the surface area thereof. In the case of constant volume (weight), the larger hydrogel particle provides the smaller total surface area, as compared with a smaller particle, and the smaller surface area for contacting with water retards time for absorbing constant weight of water by constant weight of hydrogel. On the contrary, the smaller hydrogel particle provides the larger total surface area, and the larger surface area in contacting with water increases water-absorbing rate. In addition, in comparison based on particles having nearly the same size, an irregular and porous one provides larger surface

area and higher water-absorbing rate than a spherical one.

However, a small hydrogel particle incurs, what is called, "undissolved lump of flour" phenomenon, when contacted with water, and may generate a case where water-absorbing rate is not necessarily increased.

The present inventors have intensively studied a way to increase water-absorbing rate of hydrogel, under the above-described circumstances, and have thus completed the present invention.

That is, it is an object of the present invention to provide hydrogel with high water-absorbing rate, which is capable of rapidly swelling with water, in contacting with water, without generation of "undissolved lump of flour" phenomenon, even when hydrogel particle size is small.

According to the present invention, it can be attained by coating the hydrogel with a water-soluble polymer and/or a water-soluble surfactant.

High water-absorbing rate of the hydrogel obtained according to the present invention is considered to be because the water-soluble polymer and/or the water-soluble surfactant, which coat the hydrogel surface, probably improve wettability of the hydrogel by water, in contacting the hydrogel with water.

Explanation will be given below in detail on the present invention.

The hydrogel used in the present invention swells from several times to thousand and several-hundred times by absorbing water, and it may be any material as long as it is water-insoluble. For example, there is included substance such as a saponified substance of a graft copolymer of starch-acrylonitrile (USP No.

34,525,971), a saponified substance of a polyacrylonitrile (JP-A-53-80493), a saponified substance of a copolymer of a vinyl ester-an ethylenic unsaturated carboxylic acid (JP-B-52-27455), or a cross-linked substance of polyethylene oxide, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, poly(sodium acrylate), polyacrylamide, a copolymer of poly(sodium acrylate) and polyacrylamide, carboxymethyl cellulose, dextran, pullulan.

In particular, the effect is significant in a cross-linked substance of a copolymer containing a monomer unit of acrylic acid and/or an alkali metal salt thereof, at least in the main chain, and among others, the case of a cross-linked substance of polyacrylic acid (or poly(sodium acrylate)) is preferable, because effect of the present invention is significant. Further, in the case of the hydrogel obtained by subjecting acrylic acid and/or an alkali metal salt thereof to reversed phase suspension polymerization of a water in oil type, effect of the present invention is still more significant.

As the water-soluble polymer for coating the hydrogel used in the present invention, it is not especially limited as long as it is a water-soluble polymer, which has easily wetting property to water or is easily soluble in water. For example, there is included, polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyacrylamide, methylcellulose, ethylcellulose, carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, dextrin or sodium alginate etc.. In particular, polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, polyethylene glycol, hydroxypropyl cellulose and dextrin are preferable. Among others, polyethylene oxide and polyethylene glycol are particularly

preferable. In addition, molecular weight thereof is not especially limited.

In addition, as for the water-soluble surfactant for coating the hydrogel used in the present invention, it is not especially limited, however, a nonionic surfactant is preferable, and further, one having an HLB of equal to or higher than 10 is preferable. For example, there is included a polyoxyethylene alkyl ether (alkyl group:  $C_{12}-C_{18}$ ), a polyoxyethylene alkyl phenol ether (alkyl group:  $C_8-C_{18}$ ), a polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester (fatty acid:  $C_{12}-C_{18}$ ), a polyoxyethylene acyl ester, a block polymer of oxyethylene-oxypropylene, a monoglyceride of fatty acid etc..

In the present invention, as a method for coating the hydrogel with a water-soluble polymer and/or a water-soluble surfactant, known methods may be applied. For example, there is adopted a method for spraying an aqueous solution of the above water-soluble polymer and/or water-soluble surfactant to the hydrogel and then drying it; or when the water-soluble polymer and/or the water-soluble surfactant dissolve in a usual organic solvent, a method for immersing the hydrogel in the solution dissolved therewith, and then drying it; or in the case of the hydrogel obtained by subjecting acrylic acid and/or an alkali metal salt thereof to reversed phase suspension polymerization of a water in oil type, a method for adding the water-soluble polymer and/or the water-soluble surfactant as themselves or as a solution to a polymerization dispersing solution, after the polymerization, and then drying; etc.. In the present invention, amount of the water-soluble polymer and/or the water-soluble surfactant to be coated onto the hydrogel is in

a range of 0.001% by weight to 50% by weight, preferably in a range of 0.01% by weight to 20% by weight, and still more preferably in a range of 0.01% by weight to 10% by weight, relative to the hydrogel.

The hydrogel, having high water-absorbing rate, of the present invention, obtained by the above method, is one which is capable of swelling by rapidly absorbing water without generation of "undissolved lump of flour" phenomenon, in contacting with water, as described at the beginning. In addition, it is not one which loses original water-absorbing ratio of the hydrogel. It is advantageously used in various hygienic materials, where water-absorbing rate is particularly important, for example, application fields such as a disposable diaper, a tampon, hygienic cotton, a bandage, a sanitary napkin. It is also suitably used in other applications such as a separation agent of water in oil, other dehydration agents or drying agents, or a water-holding agent for plants or soil, a liquid chromatography carrier or other various applications utilizing water-absorbing property and water retention characteristics, because high water-absorbing rate is preferable as the hydrogel.

The hydrogel, having high water-absorbing rate, of the present invention may be added with a colorant, perfume, other additives or various inorganic or organic fillers etc., within a range not to give adverse influence on properties thereof. Further, the hydrogel of the present invention may be used in combination with paper, fiber, cloth and other different materials.

Explanation will be given next in detail on the present

invention with reference to Examples, however, the present invention should not be limited thereto.

It should be noted that water-absorbing ratio in Examples was represented by:

Water-absorbing ratio = gel weight after absorption / dried gel weight

In addition, parts represent parts by weight.

In addition, water-absorbing rate was measured as follows; 50 cc of water was added into a 100-cc beaker, and 0.5 g of the hydrogel was added under stirring, and all of the water was absorbed, and a time required till water fluidity is lost was measured, and it was represented as water-absorbing rate.

#### Comparative Example 1

188 parts of water was charged into a polymerization tank, and 44.7 parts of sodium hydroxide was added and dissolved under stirring. Then 100 parts of acrylic acid was gradually added under ice cooling, for neutralization under stirring. 0.0667 part of potassium persulfate and 0.01 part of N,N'-methylenebisacrylamide were added.

Further, 6 parts of sorbitan monostearate and 470 parts of normal hexane were added under stirring to be subjected to polymerization at 60°C for 8 hours. After completion of the polymerization, solid was separated from liquid and by drying under reduced pressure, dried hydrogel powder was obtained. Water-absorbing ratio of the resulting hydrogel was 850 g/g. In addition, water-absorbing rate was 85 seconds.

#### Example 1

0.5 part of polyethylene oxide (average molecular weight=800,000) was dissolved into 100 parts of methanol, and



2 parts of the hydrogel obtained in Comparative Example 1 was added and stirred for 10 minutes, and subjected to filtration with a glass filter, and drying under reduced pressure. Coating amount (weight increase) was 0.1 parts. Water-absorbing ratio of the resulting hydrogel was 800 g/g. In addition, water-absorbing rate was 8 seconds.

#### Example 2

predetermined amount of a water-soluble polymer or a water-soluble surfactant was dissolved into a predetermined solvent, and 2 parts of the hydrogel obtained in Comparative Example 1 was added and stirred for 10 minutes, and subjected to filtration with a glass filter, and drying under reduced pressure. Coating amount, water-absorbing ratio and water-absorbing rate of the resulting hydrogel are shown in Table 1.

Table 1

| Solvent                  |                   | A/B   |                  | C<br>part | D<br>(g/g) | E<br>(second) |
|--------------------------|-------------------|---|------------------|-----------|------------|---------------|
| Kind                     | Amount<br>(parts) | Kind  | Amount<br>(part) |           |            |               |
| Methanol                 | 100               | Hydroxy propyl cellulose                        | 0.5              | 0.1       | 780        | 12            |
| Methanol/<br>water (8/2) | 100               | Methylcellulose                                 | 0.5              | 0.15      | 760        | 18            |
| Methanol                 | 100               | Polyvinylpyrrolidone                            | 0.5              | 0.08      | 810        | 15            |
| Methanol                 | 100               | polyoxyethylen nonyl<br>phenol ether (HLB 13.7) | 0.5              | 0.04      | 830        | 21            |
| Methanol                 | 100               | polyoxyethylen oleyl<br>ether (HLB 10.0)        | 0.5              | 0.03      | 820        | 20            |

A: Water-soluble polymer

B: Water-soluble surfactant

C: Coating amount (weight increase)

D: Water-absorbing ratio

E: Water-absorbing rate

#### Comparative Example 2

0.5 part of benzoyl peroxide as a polymerization initiator was added into 6.0 parts of vinyl acetate and 40 parts of methyl acrylate,, and the mixture was dispersed into 200 parts of water containing 0.2 part of partially saponified polyvinyl alcohol, as a dispersing agent, and 8 parts of sodium chloride, and subjected to suspension polymerization at 60°C for 6 hours. After the polymerization, the solution was filtered, washed with water and dried under reduced pressure. Into a saponified solution composed of 200 parts of methanol, 10 parts of water and 40 parts of 5N NaOH, 8.6 parts of the dried copolymer was suspended to be subjected to a saponification reaction at 25°C for 1 hour, and then raised temperature up to 65° for the further saponification reaction for 5 hours. After completion of the saponification reaction, by sufficient washing with methanol and drying under reduced pressure, hydrogel with a spherical shape was obtained. Water-absorbing ratio of the resulting hydrogel was 750 g/g. In addition, water-absorbing rate was 82 seconds.

#### Example 3

0.5 part of polyethylene oxide (average molecular weight=500,000) was dissolved into 100 parts of methanol, and 2 parts of the hydrogel obtained in Comparative Example 2 was added and stirred for 10 minutes, and subjected to filtration with a glass filter, and drying under reduced pressure. Coating amount (weight increase) was 0.12 parts. Water-absorbing ratio of the resulting hydrogel was 730 g/g, and in addition, water-absorbing rate was 12 seconds.

#### Example 4

1 part of the hydrogel obtained in Comparative Example 2 was charged into a beaker, and a solution dissolved with 0.1 part of a predetermined water-soluble polymer into 10 parts of water was uniformly sprayed therein, and subjected to drying.

By crushing the agglomerated one after drying, it was disrupted to beads-like substance. Water-absorbing ratio and water-absorbing rate of the resulting hydrogel are shown in Table 2.

Table 2

| Kind of water-soluble polymer | Water-absorbing ratio (g/g) | Water-absorbing rate (second) |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Dextrin                       | 720                         | 12                            |
| Hydroxyethyl cellulose        | 730                         | 18                            |
| carboxymethyl cellulose       | 720                         | 25                            |
| polyvinyl alcohol             | 700                         | 15                            |

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—168921

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 3/12  
3/20

識別記号

庁内整理番号  
7180—4F  
7180—4F

④ 公開 昭和57年(1982)10月18日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑥ 吸水速度の改良された高吸水性高分子材料の  
製造法

茨木市桑田町2番1号

⑦ 発明者 大西敏博  
高槻市玉川1丁目26番地

① 特 願 昭56—54851

⑦ 発明者 田村俊文  
高槻市玉川1丁目26番地

② 出 願 昭56(1981)4月10日

⑦ 発明者 藤田文男  
高槻市玉川1丁目26番地

⑧ 出 願 人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地

⑦ 発明者 村瀬一基

⑨ 代理人 弁理士 木村勝哉

明 細 書

1. 発明の名称

吸水速度の改良された高吸水性高分子材料  
の製造法

2. 特許請求の範囲

① 高吸水性高分子材料に水溶性高分子または  
／および水溶性界面活性剤をコーティングす  
ることを特徴とする吸水速度の改良された高  
吸水性高分子材料の製造法。

② 水溶性高分子がポリビニルアルコール、ポ  
リエチレンオキシド、ポリエチレングリコー  
ル、ポリプロピレングリコール、ポリアクリ  
ルアミド、メチルセルロース、エチルセルロ  
ース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロ  
キシエチルセルロース、ヒドロキシプロピル  
セルロース、デキストリンまたはアルギン酸  
ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載  
の高吸水性高分子材料の製造法。

③ 水溶性界面活性剤がノニオン系界面活性剤

である特許請求の範囲第1項記載の高吸水性  
高分子材料の製造法。

④ 高吸水性高分子材料が少なくとも主鎖にア  
クリル酸または／およびそのアルカリ金属塩  
のモノマー単位を含む特許請求の範囲第1項  
記載の高吸水性高分子材料の製造法。

⑤ 高吸水性高分子材料がアクリル酸または／  
およびそのアルカリ金属塩を架かけ剤の存在  
下あるいは不存在下で油中に分散安定剤が添  
加されている油中水滴型の逆相懸濁重合をお  
こなって得られる高分子材料である特許請求  
の範囲第1項記載の高吸水性高分子材料の製  
造法。

2. 発明の詳細な説明

本発明は多量の水を吸収する能力を有する  
吸水性のすぐれた高分子材料（以下ヒドロゲ  
ルと称す）の製造法に関し、その目的とする  
ところは、水と接触して短時間の間にできる  
だけ多量の水を吸収することができるヒドロ  
ゲルを提供することにある。

近年、親水性高分子材料の医療産業、食品工業あるいは農芸分野への利用が進むにつれて、特に水不溶性でかつ親水性または吸水性を有するヒドロゲルが各種のメンブランや液体クロマト担体などの分離精製材料、酵素固定担体、微生物や植物の培養地、コンタクトレンズや結合部軟体などの医療用材料あるいは吸水剤や保水剤を利用する種々の用途に用いられるようになった。

これらの用途のうち、特に吸水性や保水性を利用する用途分野に用いられるヒドロゲルとしては、水と接触して短時間の間にできるだけ多量の水を吸収する能力を有することが望まれている。特に生理用品やオムツなどの衛生用品に用いられるヒドロゲルには水と接触して吸水速度の速いものが求められている。

ヒドロゲルを製造する代表的な方法としては、水溶性高分子物質に架橋剤を用いて架橋したり、親水基の一部を親油基で置換して水

触した時、接触する面積が大きくなり吸水する速度は速くなる。また、同程度の大きさの粒子のもので比較すると球状のものより不定形でポーラスなものの方が表面積が大きくなり吸水速度が速くなる。

しかし、ヒドロゲルの粒子が細かいと、水と接触したとき、所謂“ままこ”現象が起これ、必ずしも吸水速度が速くならない場合がある。

本発明者らは、上記の実情に鑑みヒドロゲルの吸水速度を速くするために鋭意検討し本発明に到ったのである。

すなわち本発明の目的は、ヒドロゲルの粒径が細かくても、水と接触した時、ままこ現象を起こさずに、すみやかに、水を膨潤することができる吸水速度の速いヒドロゲルを提供することにある。

本発明によれば、ヒドロゲルに水溶性高分子または／および水溶性界面活性剤をコーティングすることによって得られる。

不溶性に架橋する方法その他の方法が知られており、これまでにポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、スルホン化ポリスチレン、ポリアクリル酸ソーダなどを架橋せしめたもの、セルロース誘導体、ポリアクリロニトリルのケン化物、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物あるいはビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体ケン化物など天然あるいは合成高分子物質を用いたいくつかの材料が提案されている。

これらのヒドロゲルの吸水速度は、その表面積に影響を受ける。一定の体積（重量）であればヒドロゲルの粒子が大きいと細かい粒子に比べて表面積の和は小さくなり、水と接触する面積が小さいので一定の重量のヒドロゲルが一定の重量の水を吸水する時間は遅くなる。逆に、ヒドロゲルの粒子が細くなるほど、その表面積の和は大きくなり、水と接

本発明によって得られるヒドロゲルの吸水速度が速いのはおそらくヒドロゲルの表面にコーティングされている水溶性高分子または／および水溶性界面活性剤がヒドロゲルと水と接触した時、ヒドロゲルと水との濡れを改良するからであろうと考えられる。

本発明について以下詳しく説明する。

本発明に用いられるヒドロゲルは水を吸収して数倍から千数百倍に膨潤するか、水には溶解しないものであればなんでもよい。例えばデンプン-アクリロニトリルグラフト重合体のケン化物（<sup>米</sup>特許第8452597号）、ポリアクリロニトリルケン化物（特開昭58-80498）、ビニルエステル-エチレン系不飽和カルボン酸共重合体ケン化物（特公昭52-27455）、あるいはポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ-ポリアクリルアミド共重合体、カルボ

キシメチルセルロース、デキストラン、プルランなどの架橋物があげられる。

特に、少なくとも主鎖にアクリル酸または／およびアクリル酸塩のモノマー単位を含む共重合架橋体に効果が著しく、なかでもポリアクリル酸（ナトリウム）架橋物の場合、本発明の効果が顕著であるので好ましい。さらにアクリル酸または／およびそのアルカリ金属塩を油中水滴型の逆相懸濁重合を行って得られるヒドロゲルの場合、本発明の効果がさらに顕著である。

本発明に用いられるヒドロゲルにコーティングする水溶性高分子としては、水に濡れやすいかあるいは溶解しやすい、水溶性高分子であれば特に制限はない。例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクアクリルアミド、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、

ヒドロキシプロピルセルロース、デキストリン、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。とくにポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ヒドロキシプロピルセルロース、デキストリンが好ましい。その中でもポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールがとくに好ましい。またこれらの分子鎖についてはとくに制限はない。

また、本発明に用いられるヒドロゲルにコーティングする水溶性界面活性剤にとくに制限はないが、ノニオン系の界面活性剤が好ましく、さらにHLBが10以上のものが好ましい。例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル（アルキル基：C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>）、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル（アルキル基：C<sub>8</sub>～C<sub>18</sub>）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（脂肪酸C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>）、ポリオキシエチレンアシルエステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロッ

クポリマー、脂肪酸モノグリセライドなどが挙げられる。

本発明において、ヒドロゲルに水溶性高分子または／および水溶性界面活性剤をコーティングする方法としては公知の方法が適用される。例えばヒドロゲルに前記の水溶性高分子または／および水溶性界面活性剤の水溶液にて吹きつけて乾燥する方法、あるいは水溶性高分子および水溶性界面活性剤が通常の有機溶剤に溶解する時は、溶解させた溶液にヒドロゲルを浸漬したのち、乾燥させる方法、またアクリル酸または／およびそのアルカリ金属塩を油中水滴型の逆相懸濁重合を行って得られるヒドロゲルの場合などは重合後、重合分散液に、水溶性高分子または／および水溶性界面活性剤をそのままあるいは溶液にて加えて後乾燥する方法などがとられる。本発明において、ヒドロゲルにコーティングされる水溶性高分子または／および水溶性界面活性剤の量は、ヒドロゲルに対して、0.001

重量％～50重量％の範囲である。好ましくは0.01重量％～20重量％の範囲である。さらに好ましくは、0.01重量％～10重量％の範囲である。

以上の如きの方法で得られる本発明の吸水速度の速いヒドロゲルははじめにも述べたように、水と接触した時、ままと現象を起こさずにすみやかに水を吸収して膨潤することができるものである。またヒドロゲルが本来もって吸水率を損なうものではない。吸水速度を特に重要とされる種々の衛生材料、例えば使い捨ておしめ、タンポン、衛生綿、ほうたゐ、ナプキンなどの用途分野に重宝される。その他の分野においても吸水速度が速いことはヒドロゲルとして好ましいことであるので、油中の水の分離剤、その他の脱水または乾燥剤として、あるいは植物や土壌などの保水剤、液体クロマト担体その他吸水性、保水性を利用する種々の用途に、好適に用いられる

本発明の吸水速度の速いヒドロゲルには、その性質に悪影響を及ぼさない範囲において着色剤、香料、その他の添加剤や無機、有機の種々の充てん剤などを加えることができる。さらに本発明のヒドロゲルは、紙、繊維、布、その他の異種材料と組み合わせて用いることもできる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

なお、実施例中における吸水率は吸水率＝吸収後のゲル重量／乾燥ゲル重量で表わした

また、部は重量部を表わす。

また、吸水速度は、10000のビーカーに水5000ml入れ、攪拌しながら0.5gのヒドロゲルを加え、すべての水を吸収し、水の流動性がなくなるまでに要する時間を測定しそれで表わした。

#### 比較例1

(重量増加)は0.1部であった。得られたヒドロゲルの吸水率は800g/gであった。また吸水速度は8秒であった。

#### 実施例2

所定の溶剤に、水溶性高分子あるいは水溶性界面活性剤を所定量溶解し、比較例1で得られたヒドロゲル2部を加えて10分間攪拌する。ガラスフィルターでろ過して减压乾燥する。得られたヒドロゲルのコーティング量、吸水率、吸水速度を第1表に示す。

重合槽中に水188部を仕込み水酸化ナトリウム44.7部を加えて攪拌しながら溶解させた。水冷しながらアクリル酸100部を徐々に加え、攪拌しながら中和させた。過硫酸カリウム0.0667部およびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.01部を加える。

さらにソルビタンモノステアレート6部およびノルマルヘキサン470部を加え攪拌しながら60℃で8時間重合させた。重合終了後、固液分離して减压乾燥することによって乾燥ヒドロゲル粉末を得た。得られたヒドロゲルの吸水率は850g/gであった。また吸水速度は85秒であった。

#### 実施例1

メタノール100部にポリエチレンオキシド(平均分子量80万)0.5部を溶解し、比較例1で得られたヒドロゲル2部を加えて10分間攪拌する。ガラスフィルターでろ過して减压乾燥する。コーティング量

表 1

| 溶 剤         | 量 (部) | 水溶性高分子/水溶性界面活性剤     |       | コーティング量 (重量増加)部 | 吸水率 (g/g) | 吸水速度 (秒) |
|-------------|-------|---------------------|-------|-----------------|-----------|----------|
|             |       | 種 類                 | 量 (部) |                 |           |          |
| メタノール       | 100   | ヒドロキシプロピルセルロース      | 0.5   | 0.1             | 780       | 12       |
| メタノール(水8/2) | 100   | メチルセルロース            | 0.5   | 0.15            | 760       | 18       |
| メタノール       | 100   | ポリビニルピロリドン          | 0.5   | 0.08            | 810       | 15       |
| メタノール       | 100   | ポリビニルアルコール (HLS100) | 0.5   | 0.04            | 830       | 21       |
| メタノール       | 100   | ポリビニルアルコール (HLS100) | 0.5   | 0.08            | 820       | 20       |

## 比較例 2.

酢酸ビニル 6.0 部とアクリル酸メチル 4.0 部に重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 0.5 部を加え、これと分散安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール 0.2 部と食塩 8 部を含む水 200 部中に分散せしめ 60℃で 6 時間懸濁重合せしめた。重合後ろ過して、水で洗浄して減圧乾燥する。乾燥した共重合体 8.6 部を 200 部のメタノールと 10 部の水および 5 N の NaOH 40 部からなるケン化液中に懸濁し、25℃で 1 時間ケン化反応を行ったのち更に 65℃に昇温して、5 時間ケン化反応を行った。ケン化反応終了後、メタノールで十分に洗浄したのち、減圧乾燥することによって球状のヒドロゲルを得た。得られたヒドロゲルの吸水率は、750 g/g であった。また吸水速度は 82 秒であった。

## 実施例 8

メタノール 100 部にポリエチレンオキ

シド(平均分子量 50 万) 0.5 部を溶解し比較例 2 で得られたヒドロゲル 2 部を加えて 10 分間攪拌する。ガラスフィルターでろ過して減圧乾燥する。コーティング剤(重量増加)は 0.12 部であった。得られたヒドロゲルの吸水率は、780 g/g であり、また吸水速度は、12 秒であった。

## 実施例 4

比較例 2 で得られたヒドロゲル 1 部をビーカーにとり、所定の水溶性高分子 0.1 部を水 10 部に溶解せしめた溶液をまんべんなく噴霧し、乾燥させる。

乾燥後溶解しているものを粉碎してビーズ状にバラバラにする。得られたヒドロゲルの吸水率<sup>と</sup>吸水速度を第 2 表に示す。

第 2 表

| 水溶性高分子の種類     | 吸水率 (g/g) | 吸水速度 (秒) |
|---------------|-----------|----------|
| デキストリン        | 720       | 12       |
| ヒドロキシエチルセルロース | 780       | 18       |
| カルボキシメチルセルロース | 720       | 25       |
| ポリビニルアルコール    | 700       | 15       |